

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-204154

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl. C08G 69/26

(21)Application number : 11-009146

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1999

(72)Inventor : YOSHIDA HIDEKAZU
SUZUKI KEISUKE
MURAKAMI TOSHIAKI

(54) POLYAMIDE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamide resin having improved moisture resistance of conventional aromatic polyamide resin and maintaining the other excellent characteristics of aromatic polyamide.

SOLUTION: An aromatic dicarboxylic acid component unit (e.g. terephthalic acid or isophthalic acid) and an aliphatic dicarboxylic acid component unit are used as the dicarboxylic acid component units of a polyamide resin. A heterocyclic diamine component unit (e.g. piperazine) and an aliphatic diamine component unit are used diamine component units.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-204154

(P2000-204154A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl.

C 0 8 G 69/26

識別記号

F I

C 0 8 G 69/26

キーワード (参考)

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-9146

(22) 出願日

平成11年1月18日 (1999.1.18)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 吉田 秀和

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内

(72) 発明者 鈴木 啓介

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社つるが工場内

(72) 発明者 村上 俊昭

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂

(57) 【要約】

【課題】従来の芳香族ポリアミド樹脂の耐湿性を改善し、且つ、その他芳香族ポリアミドの優れた特性を維持したポリアミド樹脂を提供する。

【解決手段】ポリアミド樹脂のジカルボン酸成分単位に芳香族ジカルボン酸成分単位および脂肪族ジカルボン酸成分単位を用い、ジアミン成分単位に複素環ジアミン成分単位および脂肪族ジアミン成分単位を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸成分単位が、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸からなり、ジアミン成分単位が複素環式ジアミンと脂肪族ジアミンからなるポリアミド樹脂。

【請求項 2】 複素環式ジアミンがピペラジンである請求項 1 のポリアミド樹脂。

【請求項 3】 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、及び 2, 6-ナフタレンジカルボン酸よりなる群から選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 1、2 のポリアミド樹脂。

【請求項 4】 脂肪族ジカルボン酸の炭素数が 4~12 であり、脂肪族ジアミンの炭素数が 6~18 である請求項 1~3 のポリアミド樹脂。

【請求項 5】 濃硫酸中 20℃で測定した相対粘度が 1.5~5.0 の範囲にある請求項 1~4 のポリアミド樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的特性、耐熱特性、耐薬品性、耐加水分解性のいずれにも優れた性能を有し、成形温度範囲が広く、しかも、耐湿性が改善された新規重合体であるポリアミド樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、芳香族ポリアミド樹脂としては、種々提案されており、特開昭 59-155426 号公報には芳香族ジカルボン酸成分単位、アジピン酸成分単位とヘキサメチレンジアミンとから生成する結晶性コポリアミドが提案されている。この成形用ポリアミド組成物は従来のポリアミドに比べ、耐熱特性、機械的特性、化学的物物理的特性および成形特性に優れているが、吸湿時における機械的特性の低下があり、耐湿性が充分であるとは言い難い。

【0003】また、特開昭 59-53536 号公報においてはテレフタル酸成分単位 60~100mol%、それ以外の芳香族ジカルボン酸成分 0~40mol% の範囲からなる芳香族ジカルボン酸成分単位 (a) と炭素数 6~18 の直鎖脂肪族アルキレンジアミン成分単位

(b) からなる結晶性コポリアミドが提案されているが、芳香族ジカルボン酸成分が 60mol% 以上もの多くの量を含んでいるポリアミドのため、成形温度範囲が狭いという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】芳香族ポリアミドの優れた特性と成形性に優れた性能を兼ね備え、かつ、従来の芳香族ポリアミドに比べ、耐湿性に優れたポリアミド樹脂を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、芳香族ポ

リアミドの優れた特性と成形性に優れた性能を兼ね備え、かつ、従来の芳香族ポリアミドに比べ、耐湿性に優れたポリアミド樹脂を鋭意検討した結果、ジカルボン酸成分単位が、芳香族ジカルボン酸成分単位および脂肪族ジカルボン酸成分単位からなり、ジアミン成分単位が、複素環式ジアミン成分単位および脂肪族ジアミン成分単位からなる、特定の組成をもったポリアミドが芳香族ポリアミドの優れた特性を保持させたまま、耐湿性が改善されることを見出し、本発明に到達した。

【0006】即ち本発明はジカルボン酸成分単位が、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸からなり、ジアミン成分単位が複素環式ジアミンと脂肪族ジアミンからなるポリアミド樹脂に関する。好ましくは、複素環式ジアミンがピペラジンであり、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、及び 2, 6-ナフタレンジカルボン酸よりなる群から選ばれる 1 種以上の化合物であり、脂肪族ジカルボン酸の炭素数が 4~12 であり、脂肪族ジアミンの炭素数が 6~18 である。また、濃硫酸中 20℃で測定した相対粘度が 1.5~5.0 の範囲にあることが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリアミド樹脂はジカルボン酸成分単位 (a) が芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジカルボン酸からなり、ジアミン成分単位 (b) が複素環式ジアミンおよび脂肪族ジアミンからなっている。

【0008】ジカルボン酸成分単位 (a) 中の芳香族ジカルボン酸成分単位は、好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物の残基であり、更に好ましくはテレフタル酸残基である。ジカルボン酸成分単位 (a) 中の脂肪族ジカルボン酸成分単位は好ましくは炭素数が 4~12 の脂肪族ジカルボン酸成分単位である。脂肪族ジカルボン酸成分単位を導入するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、たとえば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、およびダイマー酸等が挙げられ、これらの中でもアジピン酸が特に好ましい。本発明においては、ジカルボン酸成分単位 100mol% 中に、芳香族ジカルボン酸成分単位が好ましくは 30~80mol% であり、さらに好ましくは 40~75mol% であり、脂肪族ジカルボン酸成分単位は好ましくは、20~70mol% であり、好ましくは 25~60mol% である。ジカルボン酸成分単位として、芳香族ジカルボン酸成分単位、好ましくはテレフタル酸成分単位の含有量が 80mol% より多くなると可とう性が低下し、耐衝撃性、耐熱老化性が大巾に低下するようになる。また、芳香族ジカルボン酸成分単位、好ましくはテレフタル酸成分単位の含有量が 30mol% より少なくなると結晶性が大巾に低

下し、耐熱性や耐水性などが大巾に低下するようになる。

【0009】ジアミン成分単位 (b) 中の複素環式ジアミン成分単位は、好ましくはピペラジン残基であり、ジアミン成分単位 (b) 中の脂肪族ジアミン成分単位は、好ましくは炭素数6~18の脂肪族ジアミン成分単位からなる。このような脂肪族ジアミン成分単位は直鎖状のアルキレンジアミン成分単位であってもよい、分岐を有する鎖状のアルキレンジアミン成分単位であってもよい。このような脂肪族系ジアミン成分単位としては、具体的には、たとえば、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の直鎖状アルキレンジアミンから誘導される成分単位、および、1, 4-ジアミノ-1, 1-ジメチルブタン、1, 4-ジアミノ-1-エチルブタン、1, 4-ジアミノ-1, 2-ジメチルブタン、1, 4-ジアミノ-1, 3-ジメチルブタン、1, 4-ジアミノ-1, 4-ジメチルブタン、1, 4-ジアミノ-2, 3-ジメチルブタン、1, 2-ジアミノ-1-ブチルエタン、1, 6-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘキサン、1, 6-ジアミノ-2, 4-ジメチルヘキサン、1, 6-ジアミノ-3, 3-ジメチルヘキサン、1, 6-ジアミノ-2, 2-ジメチルヘキサン、1, 6-ジアミノ-2, 2, 4-トリメチルヘキサン、1, 6-ジアミノ-2, 4, 4-トリメチルヘキサン、1, 7-ジアミノ-2, 3-ジメチルヘプタン、1, 7-ジアミノ-2, 4-ジメチルヘプタン、1, 7-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘプタン、1, 7-ジアミノ-2, 2-ジメチルヘプタン、1, 8-ジアミノ-1, 3-ジメチルオクタン、1, 8-ジアミノ-1, 4-ジメチルオクタン、1, 8-ジアミノ-2, 4-ジメチルオクタン、1, 8-ジアミノ-3, 4-ジメチルオクタン、1, 8-ジアミノ-4, 5-ジメチルオクタン、1, 8-ジアミノ-2, 2-ジメチルオクタン、1, 8-ジアミノ-3, 3-ジメチルオクタン、1, 8-ジアミノ-4, 4-ジメチルオクタン、1, 6-ジアミノ-2, 4-ジエチルヘキサン、1, 9-ジアミノ-5-メチルノナン等の分岐を有する鎖状のアルキレンジアミンから誘導される成分単位を挙げることができる。このような直鎖状あるいは分岐を有する鎖状のアルキレンジアミン成分単位の内では、直鎖状のアルキレンジアミン成分単位が好ましく、特に、1, 6-ジアミノヘキサン成分単位が好ましい。本発明においてはジアミン成分単位100mol%中に、複素環式ジアミン成分単位、好ましくはピペラジン成分単位が1~60mol%、好ましくは5~40mol%の量で含有され、脂肪族ジアミン成分単位、好ましくは炭素数6~18の脂肪族ジアミン成分単位が40~99mol%、好ましくは60~95mol%の量で含有さ

れている。ジアミン成分単位として、複素環式ジアミン成分単位、好ましくはピペラジン成分単位の含有量が60mol%より多くなると、結晶性が低下し、耐熱性が大巾に低下するようになる。また、複素環式ジアミン成分単位、好ましくはピペラジン成分単位の含有量が1mol%より少なくなると、ガラス転移点温度が低下し、耐水性が低下するようになる。

【0010】本発明のポリアミド樹脂の重合度については、温度20℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が1.5~5.0、好ましくは2.0~4.0の範囲内にあるものが機械的性質の上で好ましい。相対粘度が2.0未満の場合には前記ポリアミド樹脂の引張強度や曲げ強度などの機械的強度、耐衝撃性などの機械物性が低下するようになる。また、相対粘度が4.0を越える場合には、前記ポリアミド樹脂を射出成形、押出成形、ブロー成形などによって最終製品にする際、成形加工が困難になるので好ましくない。

【0011】このようなポリアミド樹脂は、従来より公知の方法を利用して製造することができる。具体的には、前記ポリアミド構成成分単位であるジカルボン酸とジアミンまたはその塩を水等の溶媒の存在下、または不存下に熔融重縮合させることでポリアミド樹脂を得ることができる。また、上記の熔融重縮合法を利用することによりオリゴマーを生成させた後、固相重合法を利用して、さらに重縮合させることによってもポリアミド樹脂を得ることができる。

【0012】本発明のポリアミド樹脂は、必要に応じて、重合途中または重合後に末端封鎖剤を添加しても良い。末端封鎖剤としてはポリアミドで一般的に使用されるものを添加することができる。具体的には、例えば、モノカルボン酸、酸無水物等があり、モノカルボン酸としては酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ペラルゴン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、安息香酸などがあり、酸無水物としては無水マレイン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などを挙げることができるが、ポリアミドの着色がなく、末端封鎖剤の反応性が高いことから、ヘキサヒドロ無水フタル酸が最も好ましい。末端封鎖剤を添加することで、成型時のポリアミド樹脂の粘度増加を抑制することができ、また、ポリアミド樹脂のアミノ末端基を封鎖することで、成型時のポリアミド樹脂のゲル化を抑制することができる。

【0013】本発明のポリアミド樹脂には機械的強度、物性などを向上させるために種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては粉末、繊維状などの化合物であり、具体的には、シリカ、アルミナ、タルク、カオリン、石英、ガラス、マイカ、グラファイトなどの粉末状の無機系化合物、ガラス繊維、カーボン繊維、セラミック繊維、石綿繊維などの繊維状無機化合物などがあり、これらの2種以上を混合して使用することもでき

る。また、これら充填剤は通常の方法により、混練機、押出機などを用いて、配合、熔融混練することができる。充填剤の量が5重量部未満であると、ポリアミド樹脂組成物の熱変形温度、高温剛性等の機械特性が低くなり、強化効果が発揮できないし、150重量部より多くしても機械的特性の向上はほとんどなく、成形加工性が悪くなる。

【0014】また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じて耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、潤滑剤、増核剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料などの添加剤を配合することができる。

【0015】更に、本発明のポリアミド樹脂に耐衝撃性を向上させるためにポリオレフィンを熔融混練することができる。ポリオレフィンとしては無水マレイン酸を含有するポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン共重合体、エポキシ基を含有するポリエチレン、エチレン共重合体などがあり、これらの2種類以上を混合して使用することもできる。また、これらのポリオレフィンは通常の方法により、混練機、押出機などを用いて熔融混練することができる。

【0016】本発明のポリアミド樹脂は通常の熔融成形、たとえば、圧縮成型、射出成形または押出成形などによって成形することができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。また、以下の実施例、比較例において示した各特性、物性値は、下記の試験方法で測定した。

(1) 相対粘度：ポリマー0.25gを96.3%硫酸25mlに溶解し、溶解液10mlをオストワルド粘度管に入れ、20℃で測定した。

(2) 示差走査熱量計：島津示差走査熱量計DSC-50を用い、窒素気流下に20℃/minの昇温速度で測定し、ガラス転移温度、結晶化温度、融点を測定した。

(3) 曲げ強度：ASTM D-790に準じて測定した。

(4) 曲げ弾性率：ASTM D-790に準じて測定した。

(5) 熱変形温度：ASTM D-648に準じて測定した。

【0018】実施例1

1, 6-ジアミノヘキサン12.457kg、ピペラジン0.803kg、テレフタル酸10.066kg、アジピン酸8.174kg、および触媒として次亜リン酸ナトリウム28g、さらにイオン交換水13.501kgを50Lの回分式のタンクに仕込み、缶内を窒素置換後、135℃、2.5kg/cm²で均一に攪拌、溶解させる。溶解液を送液ポンプで加熱配管（長さ4m、管径20mmのパイプ）に8L/hrの供給量で送液し、内液温度を240℃、次工程の蒸発缶の水蒸気圧力と同一な圧力35kg/cm²となるよう窒素ポンペにより加圧した。その後、蒸発缶（加圧反応缶）に反応混合物が供給され、ここで285℃まで加熱され、35kg/cm²を維持するように調圧しながら水抜きをする。この加圧反応缶の滞留時間は1hr程度である。この加圧反応缶で相対粘度1.1~1.3のオリゴマーとする。その後、熔融状態でこのオリゴマーを供給量5.4kg/hでL/D60、スクリー径37mmの二軸押出機（バレル設定温度は300~330℃、スクリー回転数100rpm）に供給し、さらに重合を進める。また、二軸押出機の途中に末端封鎖剤としてヘキサヒドロ無水フタル酸を添加し、粘度調整をし、相対粘度2.33のポリアミド樹脂を得た。これらの重合プロセスは連続式である。得られたポリアミド樹脂の融点は296℃、ガラス転移点温度は91℃、結晶化温度は117℃であった。また、得られたポリアミド樹脂のペレットを100℃の熱風乾燥機にて5時間乾燥した後、射出成型機（IS100東芝機械(株)）にてシリンダー温度320℃でテストピースを成形し、評価に供した。結果は表1にまとめた。

【0019】実施例2~3、比較例1

実施例1において、ジカルボン酸成分単位のモル比、ジアミン成分単位のモル比が表1のようになるように変え、実施例1と同様に重合した。結果を表1に併せて示す。

【0020】

【表1】

7	8		
	実施例 1	実施例 2	比較例 1
組成比(mol%)			
ジカルボン酸成分 TPA/AA	52/48	60/40	52/48
ジアミン成分 HMDA/ヘキサジン	92/8	80/20	100/0
相対粘度 RV	2.33	2.13	2.40
融点(℃)	302	303	300
ガラス転移点温度(℃)	91	101	85
結晶化温度(℃)	117	138	108
曲げ弾性率(MPa)	3260	3390	2940
吸水時の曲げ弾性率(MPa)	720	707	570
TPA:テレフタル酸、AA:アジピン酸、HMDA:1,6-ジアミノヘキサン			

【0021】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂はジカルボン酸成分単位とジアミン成分単位を前記した特定の組成にすることで、従来の芳香族ポリアミドの優れた特性を保持させたまま、耐湿性（特に弾性率）を改善したポリアミド樹脂を提供することができる。このような優れた性能を有する本発明のポリアミド樹脂を種々成形して得られ*

*る成型品、フィルムは、耐熱性、耐湿性、機械的特性、吸水時の寸法安定性、耐薬品性に優れた性能を示し、該成型品は例えば自動車部品、各種電気・電子部品、および工業用耐熱エンジニアプラスチック部品などの材料として使用可能であり、また、該フィルムは例えば食品、医薬品あるいは化粧品などの包装材料として使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB02 EB06 EB07 EB08
EB09 EB36 EB37 EB46 EC08
EC09 EC10 EC29 FB06 FC06
GA11 GA12 GA13 JB02 JB18
JB21 JB32